

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-204912

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月17日

C 08 F 222/06  
2/06  
226/02MLT  
MAX  
MNL8620-4J  
7224-4J  
8620-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 無水マレイン酸共重合体粒子の製造方法

⑯ 特 願 昭63-30508

⑰ 出 願 昭63(1988)2月12日

⑱ 発 明 者 大 谷 庄 治 大阪府泉南郡阪南町鳥取1174  
 ⑱ 発 明 者 室 井 愛 行 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1  
 ⑱ 発 明 者 福 田 昌 弘 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1  
 ⑱ 発 明 者 津 嶋 力 雄 和歌山県和歌山市秋葉町4-21  
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 啓

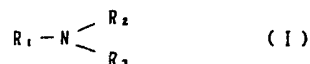
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

無水マレイン酸共重合体粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 無水マレイン酸及びこれと共重合可能な1種または2種以上のビニル系単量体を共重合させるに際し、それらの単量体を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒中で、一般式(I)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立に、炭素数8~22の直鎖または分枝の高級アルキルまたはアルケニル基、炭素数8~22の高級ヒドロキシアルキルまたはヒドロキシアルケニル基、炭素数1~2の低級アルキル基、炭素数1~2のヒドロキシアルキル基またはベンジル基のいずれかを表し、それらのうち少なくとも1個は上記高級アルキルまたはアルケニル基、或いは上記高級ヒドロキシアルキル

またはヒドロキシアルケニル基のいずれかである。)

で表される3級アミン化合物の存在下で、ラジカル重合を行うことを特徴とする、無水マレイン酸共重合体粒子の製造方法。

2. 無水マレイン酸と共重合可能なビニル系単量体が、炭素数2~22のオレフィン、スチレン系単量体、炭素数1~22のアルキル基をもつアルキルビニルエーテル又は炭素数2~22の脂肪族カルボン酸のビニルエステルのいずれかである請求項1記載の無水マレイン酸共重合体粒子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は無水マレイン酸共重合体粒子の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは接着剤、分散剤、乳化安定剤、バインダー、徐放性薬剤組成物、紙用サイズ剤、セメント混和剤等として有用な、無水マレイン酸共重合体粒子を、球状のかつ粒径のそろった一次粒子として得る

方法に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来より、無水マレイン酸共重合体としては種々のものが開発され、例えば木材用、紙用の接着剤、塗料・インキ用バインダー、無機顔料等の分散剤、乳化重合用安定剤、紙用サイズ剤、セメント混和剤などの用途に供されているが、特にコンクリートの流動性を長時間保持するセメント混和剤、いわゆるスランブロス防止剤として有用である。

このような無水マレイン酸共重合体の中では、従来より、オレフィン-無水マレイン酸共重合体の水溶性塩がセメント混和剤として知られている(特開昭51-101024号公報等)が、例えば、特開昭60-16851号公報、特開昭61-26543号公報等には、炭素数2~8のオレフィンと無水マレイン酸との共重合体そのものをセメント配合物に添加することにより、セメント配合物の流動性を長時間保持し、しかも流動性を一定に保ち、その結果セメント配合物の施工性、作業

性を著しく改善しうることが示されている。セメント配合物中のセメント粒子は、通常、水和反応による化学的凝集と、粒子間引力による物理的凝集とにより、徐々に流動性を失うが、このようなセメント配合物に予め上記共重合体を添加しておけば、該共重合体がセメントから溶出したアルカリによって加水分解を起こして水溶性となり、徐々に表面から水に溶け出す(徐放作用)ことによってセメント分散性を発揮するので、セメント配合物の流動性が長時間保持されると推定されている。

この方法においては、セメント粒子の化学的・物理的凝集によるスランブロスの速度と、該無水マレイン酸共重合体の加水分解速度とのバランスが、セメント配合物のスランブロスを防止するために、最も重要な要素となるとされている。

該共重合体の加水分解速度は、その分子量及び粒径によって左右される。スランブロス防止剤として有用な該共重合体の分子量は500~

20,000の範囲内であることが好ましい。一方、粒径は0.1~1,000 $\mu$ mの範囲内であることが望ましく、特に好ましくは0.1~10 $\mu$ mの範囲である。

しかるに、このような粒径を有する無水マレイン酸共重合体は、通常の方法では得難く、通常は粒径20 $\mu$ m~数ミリの凝集体又は塊状物として得られるため、これを湿式又は乾式の粉砕法にて所望の粒径まで細粒化する必要がある。しかしながら、かかる粒径まで粉砕を行うことは、例えば湿式のサンドミル等でいかに効率良く、粉砕が行われたとしても、多大のエネルギーを要し、製造コストの増加要因となる。更には、粉砕法によって得られる該共重合体粒子は不定形であり、また非常に広い粒径分布を有するために、前述の徐放速度を一定に制御するのが困難である。また、添加剤として用いる際には、例えば水スラリー状態で保存されるが、粒径の大きい粒子が沈降を起こし、品質が不均一となる不都合を生じる。

このような理由から、該共重合体粒子としては、形状が一定であり(例えば球状)、かつ粒径分布が狭いものが望まれている。

一方、上記のようなオレフィンやスチレン系単量体等と無水マレイン酸との共重合体を得る方法として、沈澱重合によるものが多数提案されている。これは、単量体を溶解し得るが重合体は溶解しない溶媒中で重合を行わせ、粉末、粒状あるいは塊状として重合体を得る方法である。溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等の低級ケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等の低級エステル類、ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、*n*-又は $\alpha$ -ブチルベンゼン、イソプロピルベンゼン等の芳香族系溶媒、ヘキサン、リグロイン等の炭化水素系溶媒及びこれらの混合物などが用いられる。

本発明者らが、実際にこれらの溶媒を用いて検討したところによると、単にこれらの重合溶

媒を用いた沈澱重合では、それぞれ次のような欠点が見られた。

即ち、アセトン等の低級ケトン類を用いた場合には、溶媒自体の極性が強く、生成する共重合体を一部溶解してしまう結果、収率が低く、反応器壁への付着物量が多く、更に得られる粒子は30～数100 μmの不定形の凝集体であった。

次に、特公昭49-6396号公報及び特開昭61-91208号公報に見られるような、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒を用いた場合には、やはり反応器壁への付着物が多かった。この場合、平均分子量10万以上の共重合体を得ようとした場合には粒径1 μm前後の粒子形成が見られたが、分子量を5万以下にすると、粒形が全くくずれ、不定形の凝集体となってしまった。

また、特開昭60-99110号公報に見られるような、エチルベンゼン等の芳香族系溶媒を用いた場合、共重合体の溶解性が低下するため、確かに反応器壁への付着量は少なくなったが、得

られる共重合体は20～50 μmの粒径を有する不定形の凝集体で、前述のような用途に供するには、やはり粉碎手段が必要であった。

更に、ヘキサン等の炭化水素系溶媒を用いた場合、無水マレイン酸が溶解しないため、重合が均一に行われず、不均一相のまま反応させたとしても塊状の重合物が得られ、取り扱いが困難であった。

この他、混合溶媒を使用する方法（特公昭49-16551号公報等）が提案されているが、本共重合体を一次粒子で得ることは困難である。

一方、このような重合溶媒の中に分散剤を存在させて沈澱重合を行う方法が提案されている。分散剤としては、炭素数20以上のα-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体（特公昭62-5927号公報）、炭素数2～8のα-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体のハーフエステルまたはハーフアミド（特開昭51-95489号公報）、エチレン-ビニルエステル共重合体（特開昭54-156092号公報）などが挙げられ、確か

に反応器壁付着量は低減するものの、共重合体は10～数10 μmの粒径であり、10 μm以下の微粒子のみを収率よく得るには至っていない。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、無水マレイン酸及びこれと共重合可能なビニル系単量体の共重合体を、球状で、しかも粒径分布が単分散で、且つ凝集体を形成せず、粒径が約10 μm以下の一次粒子として得る方法を提供することである。

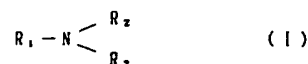
本発明の他の目的は、無水マレイン酸及びこれと共重合可能なビニル系単量体との沈澱重合を行うに際し、反応器壁、攪拌羽根等への重合体の付着が無く、該共重合体粒子を高収率で得ることのできる方法を提供することである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の従来技術の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、無水マレイン酸及びこれと共重合可能なビニル系単量体を共重合させるに際し、特定の化合物の存在下に沈澱重合させることによって、上記目的が達成

されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、無水マレイン酸及びこれと共重合可能な1種または2種以上のビニル系単量体を共重合させるに際し、それらの単量体を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒中で、一般式(1)



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立に、炭素数8～22の直鎖または分枝の高級アルキルまたはアルケニル基、炭素数8～22の高級ヒドロキシアルキルまたはヒドロキシアルケニル基、炭素数1～2の低級アルキル基、炭素数1～2のヒドロキシアルキル基またはベンジル基のいずれかを表し、それらのうち少なくとも1個は上記高級アルキルまたはアルケニル基、或いは上記高級ヒドロキシアルキルまたはヒドロキシアルケニル基のいずれかである。〕

で表される3級アミン化合物の存在下で、ラジ

カル重合を行うことを特徴とする、無水マレイン酸共重合体粒子の製造方法を提供するものである。

本発明において、無水マレイン酸と共重合可能なビニル系単量体（以下、共単量体という）としては、炭素数2～22のオレフィン、スチレン系単量体、炭素数1～22のアルキル基をもつアルキルビニルエーテル、炭素数2～22の脂肪族カルボン酸のビニルエステルのいずれかが好ましい。

炭素数2～22のオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、シクロペンテン、2-メチル-1-ブテン、シクロヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン、デセン、ドデセン、オクタデセンなど、直鎖又は分枝のオレフィンを挙げるができる。

スチレン系単量体としては、スチレン、2-

メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等を挙げるができる。

炭素数1～22のアルキル基をもつアルキルビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等を挙げるができる。

炭素数2～22の脂肪族カルボン酸のビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等を挙げるができる。

本発明においては、これら共単量体の1種又は2種以上を無水マレイン酸と共重合させるが、上記に例示したものの中でも、炭素数2～8の低級オレフィン、スチレン系単量体、炭素数1～4のアルキル基をもつ低級アルキルビニルエーテルが好ましく用いられ、特にイソブチレン、スチレンが好適である。

本発明においては、上記共単量体として、主

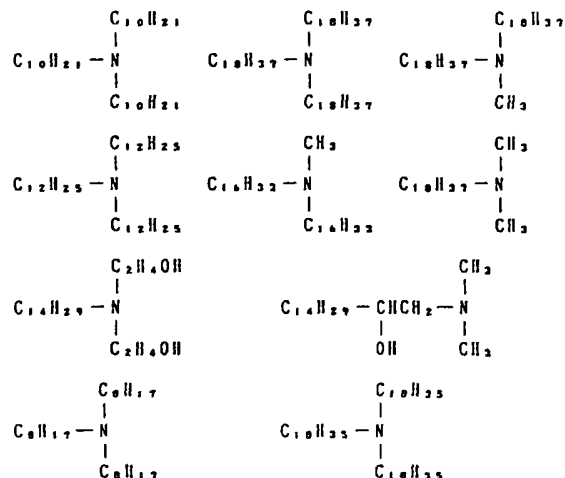
に油溶性の単量体を用いるが、得られる共重合体粒子の特性を調節する等の目的で、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルピロリドン等の親水性ビニル系単量体を適宜共存させて重合を行うこともできる。

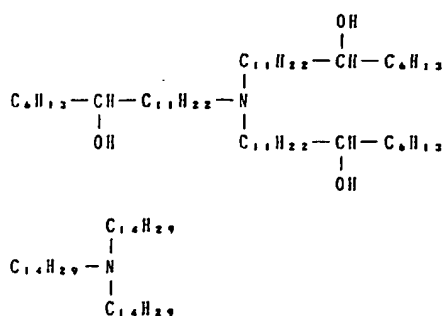
本発明において、無水マレイン酸と共単量体（2種以上を用いる場合はそれらの合計量）とのモル比は、1/2～2/1の範囲であることが望ましく、より好ましくは1/1.2～1.2/1の範囲である。

本発明において用いられる、無水マレイン酸及び前記共単量体を溶解するが、得られる共重合体は溶解しない溶媒としては、ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、*n*-又は*i*-ブチルベンゼン、イソプロピルベンゼン等の芳香族系溶媒、及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル等の低級エステル系溶媒が挙げられ、これらは単独でも2種以上を混合しても用いうるが、特にトル

エン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン等のアルキルベンゼン類が好ましい。これらの溶媒の量は、得られる共重合体の濃度が5～35重量%になるような量が好ましい。

本発明において用いられる、一般式(1)で表される3級アミン化合物の具体例としては、例えば以下の各式で示されるものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。





本発明は、上記の3級アミン化合物を分散剤として用いて、無水マレイン酸及びこれと共重合可能なビニル系単量体を沈澱重合法により共重合させるものである。

上記の3級アミン化合物の使用量は、無水マレイン酸100重量部に対して0.05~20重量部であることが好ましい。0.05重量部より少ない場合は分散剤としての効果が乏しく、一方、20重量部より多く用いても分散剤としての効果は特に向上せず、逆に分散剤が無水マレイン酸共重合体の本来の性能を阻害することが多くなるので好ましくない。

重合温度は、使用する重合開始剤の分解温度や、使用する溶媒の沸点に合わせて選択されるが、通常は30～150℃、好ましくは40～100℃の範囲で行われる。重合温度が低すぎると重合速度の低下をきたし、高すぎると生成する共重合体が、反応器壁に付着し易くなったり、塊状となり易くなる。

重合反応の時間は、通常 1 ～ 15 時間の範囲で適宜設定される。

また、反応は加圧状態で行ってもよいし、単量体をそのまましくは溶液として滴下しながら、またはガス状の単量体であればこれを吹き込みながら、常圧下で行ってもよい。

このようにして、特定の3級アミン化合物の存在下に沈澱重合を行うことにより、目的とする無水マレイン酸共重合体粒子が得られる。

共重合体の平均分子量は通常約200,000 以下であるが、分子量の調節はモノマー濃度、開始剤の使用量、重合温度等の条件設定によっても行えるし、通常用いられる連鎖移動剤、例えば

本発明においては、前述のような溶媒中で、上記 3 級アミン化合物及びラジカル重合開始剤の存在下で、常法に従い沈澱重合を行う。

ラジカル重合開始剤としては、キュメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系の開始剤等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

これら重合開始剤の使用量は、無水マレイン酸に対し、0.1 ~ 20モル%が好適である。

上記3級アミン化合物は、重合の初期から反応系中に存在させておくのが良いが、重合開始剤及び単量体は、重合の初期にまとめて一括添加しても良いし、重合の進行に伴い、徐々に添加しても良い。

ラウリルメルカプタン、イオウ等のイオウ系化合物、芳香族アミン、脂肪族アミン等の窒素系化合物、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化合物などの存在下に重合を行う方法によっても可能である。

本発明は、目的とする共重合体の分子量が比較的小さい場合、即ち、該共重合体の粒子形状のくずれや、反応器壁への付着、収率の低下等が起こり易くなる、約50,000以下に設定したい場合において、特に有用となる。

本発明の方法により得られる無水マレイン酸共重合体粒子は、電子顕微鏡により観察すると、どの部分も球状であり、しかも粒径分布がほとんど単分散である。得られる粒子の大きさは、溶媒の種類、用いる3級アミン化合物の種類及び量、反応条件等によって変化するが、通常0.1~3  $\mu$  の範囲内である。

また、本発明により得られる粒子は、ほとんど一次粒子であり、そのまま目的の用途に供されるが、例えば高温時に多少の凝集があったと

しても、水に分散したり、あるいはごく簡単な  
 溶解により、もとの一次粒子に戻すことができ  
 る。

#### 〔発明の効果〕

以上、詳細に説明した通り、本発明の方法に  
 よれば、無水マレイン酸共重合体を、球状でし  
 かも粒径分布がほとんど単分散であり、且つ凝  
 集体を形成しない一次粒子として得ることがで  
 きる。

さらにまた本発明によって、反応器壁、攪拌  
 羽根への付着をなくし、高収率で該共重合体粒  
 子を得ることができる。これによって従来困難  
 であった比較的低分子量の該共重合体粒子の製  
 造を容易に行うことができる。

従って収率向上によりコストダウンが図れる  
 他、本発明で挙げたところの、コンクリート用  
 スランプロス防止剤等としての用途に対して、  
 従来行われていた粉砕法による細粒化の煩雑さ、  
 多大のエネルギーロスという問題点を解決でき  
 る上に、優れた性能安定性を与えることができ

に用意したポンベから、イソブチレンガスをガ  
 ス導入管から溶液中に導いた。反応温度を70℃  
 に保ったまま、イソブチレンガスを3時間で45  
 部（無水マレイン酸に対するモル比1.14）を連  
 続的に吹き込んだ。イソブチレンガスの導入開  
 始後、溶液はすぐに白濁し、またガスバッグは  
 膨らまないため、ガスが溶液に効率良く吸収さ  
 れ、重合反応が起こっていることがわかった。  
 ガス吹き込み終了後、さらにその温度で3時間  
 攪拌下に熟成した後、冷却した。ポリマーの沈  
 澱物を含んだスラリー状の反応液を取り出し、  
 濾過、乾燥して105部のポリマーの白色粉末を  
 得た。このポリマーは、イソブチレンと無水マ  
 レイン酸のモル比1:1の共重合体で、仕込み  
 無水マレイン酸に対する収率は97.7%と高いも  
 のであった。なお、反応液を取り出したセバラ  
 ブルフラスコを点検したが、容器の内壁や攪拌  
 羽根には、ほとんどポリマーの付着は見られな  
 かった。

また、得られたポリマーを水に分散し、NaOH

る。

更には、他の用途、例えば顔料の分散剤、エ  
 マルジョンやラテックスの乳化安定剤、塗料・  
 インキ用バインダー、紙用サイズ剤、徐放性薬  
 剤組成物などに対しても、溶解、中和などが行  
 い易くなり、作業性及び性能の安定性の面で著  
 しく改善することが可能となる。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明  
 するが、本発明はこれらの実施例のみに限定さ  
 れるものではない。尚、例中の「部」は「重量  
 部」である。

#### 実施例-1

攪拌装置、ガス導入管、温度計、冷却管を備  
 え、冷却管の先にはガスバッグのついた1ℓセ  
 バラブルフラスコに、トルエン 607部、無水マ  
 レイン酸68.6部及びトリイソステアリアルアミン  
 2.9部を入れ、窒素雰囲気中攪拌下に、70℃ま  
 で昇温した。重合開始剤として2,2'-アゾビス  
 イソブチロニトリル6.8部を添加し、続いて別

で当量中和して水溶液とした後、ゲルパーミエ  
 ーションクロマトグラフィーで分子量を測定し  
 たところ、重量平均分子量12,700（ポリスチレ  
 ンスルホン酸Na換算）であった。

また、得られたポリマー粉末を電子顕微鏡で  
 観察したところ、球状のきれいに粒径のそろっ  
 た粒子であった。さらにこのポリマー粉末を水  
 に分散し、光透過型遠心沈降粒度分布測定器  
 （嶋島津製作所製 SACP-3）で粒径及び粒径分布  
 を測定したところ、粒径0.75 $\mu$ mの位置に単一ビ  
 ークが現れ、ほとんど凝集体を形成していない  
 ことがわかった。

#### 実施例-2

実施例-1において、トリイソステアリアルア  
 ミンをジイソステアリアルメチルアミンに変える  
 以外は、実施例-1と全く同様にして沈澱重合  
 を行った。重合終了後、スラリー状の反応液を  
 取り出し、濾過、乾燥して104部のポリマーの  
 白色粉末を得た。これは、仕込み無水マレイン  
 酸に対して96.5%の高収率であった。セバラブ

ルフラスコを点検したが、付着物は全く無かった。次に実施例-1と同様にして分子量を測定したところ、重量平均分子量13,100であった。また得られたポリマーを電子顕微鏡で観察したところ、どの部分も粒径0.47 $\mu$ mの球状単分散粒子であった。

#### 実施例-3

攪拌装置、ガス導入管、温度計、冷却管を備え、冷却管の先にはガスバグのついた1ℓセパラブルフラスコに、エチルベンゼン 580部、無水マレイン酸68.6部及びトリミリスチルアミン2.9部を入れ、窒素雰囲気中攪拌下に、75℃まで昇温した。重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド16.4部を添加し、続いてガス導入管からイソブチレンガスを溶液中に導いた。反応温度を75℃に保ったまま、イソブチレンガスを2.5時間にわたって53部（無水マレイン酸に対するモル比1.35）を連続的に吹き込んだ。ガスは溶液に効率良く吸収され、ポリマーが析出した。吹き込み終了後もそのままの温度で3時

間、攪拌下に熟成した。ポリマーの沈澱物を含んだスラリー状の反応液を取り出し、濾過し、さらにn-ヘキサンで洗浄した後、乾燥させ、106部のポリマーの白色粉末を得た。仕込み無水マレイン酸に対する収率は98.3%と高いものであった。また、反応液を取り出したセパラブルフラスコを点検したが、容器の内壁や攪拌羽根には、ほとんどポリマーの付着は見られなかった。

また、得られたポリマーについて実施例-1と同様にして分子量を測定したところ、重量平均分子量16,200であった。

さらに得られたポリマー粉末を電子顕微鏡で観察したところ、きれいな球状単分散粒子が得られているのがわかった。さらに実施例-1と同様にして粒径及び粒径分布を測定したところ、粒径0.59 $\mu$ mの位置にピークが現れ、ほとんど凝集物が無いことがわかった。

#### 実施例-4

実施例-1のイソブチレンガスの代わりに、

スチレン72.8部（無水マレイン酸に対するモル比1.0）を3時間で連続的に滴下する以外は実施例-1と同様の方法で行った。

137部の白色粉末が得られ（収率97%）、これはスチレンと無水マレイン酸との交互共重合体であった。反応器内壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は全く見られなかった。実施例-1と同様に分子量及び粒径の分析を行ったところ、重量平均分子量13,300、粒径は0.4 $\mu$ mであり、ほとんど凝集物のない単分散粒子であった。

#### 比較例-1

実施例-1において、トリイソステアリアルアミンを添加しないで、イソブチレンと無水マレイン酸の沈澱重合を行った。重合終了後、スラリー状の反応液を取り出し、濾過、乾燥して76.5部のポリマーの白色粉末を得た。仕込み無水マレイン酸に対する収率は71%で低かった。また、反応液を取り出したセパラブルフラスコを点検したところ、容器の内壁や攪拌羽根にポリマーが多量に付着しており、この付着物をか

き落として重量を測定したところ、29部であった。実施例-1と同様にして得られた粉末ポリマーの分子量を測定したところ、重量平均分子量は12,200で、分子量については実施例-1とほとんど変わらなかったが、これを電子顕微鏡で観察したところ、粒子形成は全く見られず、ほとんどが20~100 $\mu$ mの不定形の固まりであった。

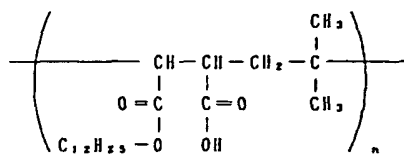
#### 比較例-2

実施例-3において、トリミリスチルアミンを入れないで、他は全く同様にして沈澱重合を行った。重合終了後、濾過し、さらにn-ヘキサンで洗浄した後、乾燥させ、97.5部のポリマーの白色粉末を得た。仕込み無水マレイン酸に対する収率は90.4%であった。また、反応容器を点検したところ少量の付着物が見られ、かき取って重量を測定すると8.0部であった。得られた粉末ポリマーの重量平均分子量は7,600であった。さらに電子顕微鏡で観察したところ、粒子形成は全く見られず、20~数100 $\mu$ mの不定

形の凝集体であった。

### 比較例-3

実施例-1において、トリイソステアリルアミンの代わりに、次式で表されるイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体のハーフエステル（重量平均分子量10,000）を用いて沈澱重合を行った。



実施例-1と同様の操作を行った結果、反応器壁、攪拌羽根への付着は比較的少なく6.4部であった。しかしながら得られたポリマー粉末を電子顕微鏡で観察すると粒子形成は全く見られず、やはり30~100 μmの不定形の固まりであった。

出願人代理人 古 谷 肇



4/39/1

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

8837386

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 1204912 A2 890817 <No. of Patents: 001>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 1204912	A2	890817	JP 8830508	A	880212 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8830508 A 880212

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 1204912 A2 890817

MANUFACTURE OF MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER PARTICLE (English)

Patent Assignee: KAO CORP

Author (Inventor): OTANI SHOJI; MUROI YOSHIYUKI; FUKUDA MASAHIRO;

TSUSHIMA RIKIO

Priority (No,Kind,Date): JP 8830508 A 880212

Applic (No,Kind,Date): JP 8830508 A 880212

IPC: \* C08F-222/06; C08F-002/06; C08F-226/02

CA Abstract No: ; 112(12)099510G

Derwent WPI Acc No: ; C 89-281408

JAPIO Reference No: ; 130510C000086

Language of Document: Japanese

?

3/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008016296

WPI Acc No: 1989-281408/198939

XRAM Acc No: C89-124594

**Maleic polyanhydride copolymer fine granules prodn. - by radical polymerising maleic anhydride and vinyl co-monomers in presence of tert. amine**

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1204912	A	19890817	JP 8830508	A	19880212	198939 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8830508 A 19880212

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1204912	A		8		

Abstract (Basic): JP 1204912 A

Maleic anhydride (MA) copolymer fine granules are produced by radical-copolymerising (a) maleic anhydride and (b) one or more vinyl comonomers in the presence of (c) tert. amines of formula R1NR2R3 (I) in (d) solvents dissolving (a) and (b) and not dissolving the copolymers formed. In (I), R1-R3 = separate gps. selected from 8-22C opt. branched higher alkyl or alkenyl gps., 8-22C higher hydroxyalkyl and hydroxyalkenyl, 1-2C alkyl, 1-2C hydroxyalkyl and benzyl; at least one of R1-R3 is one gp. selected from higher alkyl, alkenyl, hydroxyalkyl and hydroxyalkenyl gps.

Pref. (b) include 2-22C olefins, styrene monomers, 1-22C alkyl gp.-contg. alkylvinyl ethers and vinyl esters of 2-22C aliphatic carboxylic acids, partic. isobutylene and styrene.

USE/ADVANTAGE - The MA copolymer fine granules are useful as adhesives, dispersing agents, emulsion stabilisers, binders, sizing agents for paper, compounding agents for cement. The copolymer granules are obtd. as globular prim. granules having homogeneous granular dia. The grains do not aggregate.

0/0

Title Terms: MALEIC; POLYANHYDRIDE; COPOLYMER; FINE; GRANULE; PRODUCE; RADICAL; POLYMERISE; MALEIC; ANHYDRIDE; VINYL; CO; MONOMER; PRESENCE; TERT; AMINE

Derwent Class: A14; A35; F09; G03; L02

International Patent Class (Additional): C08F-002/06; C08F-222/06; C08F-226/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A03; A04-F05; A10-B04; F05-A06B; F05-A06C; G02-A05C; G03-B02D; L02-C08

Plasdoc Codes (KS): 0034 3003 0038 0226 0230 2023 2024 2066 2116 2280 2318  
2386 2394 2541 2575 2585 2651 2656 2682 2725 3273 2733 3275 0241 1417  
2122 0250 0257 0264 0271 0278 0292 0299 0306 0873 0880 0789 0796 0803  
0810 0242 0251 0258 0265 0272 0279 0293 0300 0307 0790 0797 0804 0811  
0874 0881 1418 2123

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02& 034 04& 041 046 047 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273  
316 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583  
589 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
\*002\* 014 02& 034 04& 041 046 050 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273  
316 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583

589 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*003\* 014 02& 034 04& 041 046 051 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273  
 316 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583  
 589 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*004\* 014 02& 034 04& 041 046 052 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273  
 316 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583  
 589 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*005\* 014 02& 034 04& 041 046 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 698 721  
 \*006\* 014 02& 034 04& 041 046 053 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273  
 316 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583  
 589 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*007\* 014 02& 034 04& 041 046 054 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273  
 316 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583  
 589 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721 726  
 \*008\* 014 02& 034 04& 055 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316 318  
 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589 59&  
 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*009\* 014 02& 034 04& 055 056 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*010\* 014 02& 034 04& 091 092 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*011\* 014 02& 034 04& 091 093 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*012\* 014 02& 034 04& 066 067 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*013\* 014 02& 034 04& 066 068 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*014\* 014 02& 034 04& 066 069 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*015\* 014 02& 034 04& 066 070 104 105 106 13- 155 157 264 265 27& 273 316  
 318 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589  
 59& 592 593 597 609 623 624 626 679 691 721  
 \*016\* 014 02& 034 04& 041 046 047 050 051 052 053 054 055 056 066 067 068  
 069 070 091 092 093 104 105 106 13- 155 157 264 265 273 28& 316 318  
 323 342 355 393 402 408 409 417 442 477 532 537 575 58& 583 589 59&  
 592 593 597 609 623 624 626 679 691 698 721 726

Derwent Registry Numbers: 0426-U

?